

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1378 – 1385

**Procedia  
Engineering**[www.elsevier.com/locate/procedia](http://www.elsevier.com/locate/procedia)

2011 Chinese Materials Conference

## Capacitive performance of polyaniline prepared by soft template method

Guda Wei, Xiehi Chun, WuJian Sheng, Shenlin Jiang\*

*College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing, 21009, China*

---

### Abstract

Camphor sulfonic acid (CSA) and p-toluene sulphonic acid (p-TSA) as the soft template, polyaniline (PANI) was prepared by chemical oxidative polymerization respectively. The characteristics of the different samples were characterized by SEM, FT-IR, UV-vis and conductivity measurement. Two samples were pressed into pellets as active electrode. Electrochemical properties of different electrodes were investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. Supercapacitors assembled with symmetric electrode were investigated by galvanostatic charge-discharge. The experimental results indicated that the samples prepared in different soft templates showed entirely different morphology. The PANI sample prepared with CSA as soft template exhibited nano-fiber form, electrode material presents characteristics of double-layer capacitance with good electrochemical reversibility. Otherwise, The PANI sample prepared with p-TSA as soft template exhibited microtubule form, the electrochemical performance involved not only double-layer capacitance but also faradic pseudocapacitance.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Keywords:** Polyaniline; Soft template; Cyclic voltammetry; electrochemical impedance spectroscopy

---

## 软模板法制备聚苯胺及其电化学电容器行为

顾大伟 谢志春 吴健生 沈临江\*

*南京工业大学理学院，江苏省南京市 210009*

---

\* Corresponding author. Tel.: +86-25-83587438; fax: +86-25-83587438.

E-mail address: [ljshen@njut.edu.cn](mailto:ljshen@njut.edu.cn).

## 摘要

分别以樟脑磺酸 (CSA)、对甲苯磺酸 (p-TSA) 为软模板, 采用化学氧化聚合制备导电聚苯胺 (PANI) 材料。运用扫描电镜 (SEM)、傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱、紫外可见光谱 (UV-vis) 和电导率测量等手段对样品进行分析表征。将不同的粉末样品压片制成电极, 利用循环伏安法 (CV) 以及交流阻抗法 (EIS) 测试了电极的电化学行为。采用同类成对电极组装成超级电容器, 进行恒电流充放电测试, 考察超级电容器的储能特性。结果表明, 采用不同软模板合成的样品微观形貌差异明显, 以 CSA 为软模板合成的 PANI 呈现纳米纤维形态, 电极反应具有良好的可逆性, 双电层电容行为明显; 以 p-TSA 为软模板合成的 PANI 呈现微管形态, 电极的电化学行为不仅具有双电层特征还伴随着氧化还原反应产生的法拉第准电容。

**关键词:** 聚苯胺; 软模板; 循环伏安; 交流阻抗

超级电容器作为一种新型的储能元件, 具有高功率密度和高循环寿命等优点, 在许多领域特别是电动汽车领域具有广阔的应用前景。电极材料是决定超级电容器性能的关键因素之一, 目前超级电容器电极材料主要包括碳材料 (石墨、活性碳、碳-气凝胶等) [1-3]; 过渡金属氧化物 ( $\text{MnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$  及  $\text{IrO}_2$ ) [4-6]; 导电聚合物 (聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等) [7-9]。其中导电聚苯胺 (PANI) 由于电导率易于调控、具有良好的空气稳定性以及优异的电化学电容特性, 被认为是最有前景的超级电容器电极材料之一 [10]。随着纳米科学与技术的发展, 具有纳米结构的 PANI (纳米管、纳米线、纳米球、纳米纤维、纳米棒等) 因其特殊的物理化学性质, 被越来越多地应用在光电器件、场效应晶体管、传感器、二次电池等领域中 [11-13]。本文分别采用对甲苯磺酸 (p-TSA) 和樟脑磺酸 (d-CSA) 作为软模板, 采用化学氧化聚合法制备出具有不同微观形貌的 PANI, 将合成得到的样品作为电极材料组装成超级电容器, 进行一系列电化学测试考察这两种材料的电化学电容行为。

## 1. 实验

### 1.1. p-TSA 为软模板制备 PANI

量取一定量的苯胺单体溶解于 0.8 M p-TSA 水溶液中, 再将含有 APS 的 0.8 M p-TSA 水溶液逐滴加入, 在冰浴 ( $0\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、磁力搅拌的条件下持续反应 6 h。反应结束后将产物抽滤, 分别使用乙醇、丙酮和蒸馏水进行洗涤, 再真空干燥 24 h 后便得到待测样品 (p-TSA-PANI)。

### 1.2. d-CSA 为软模板制备 PANI

取一定量的苯胺单体溶解在水中, 加入适量的 d-CSA 粉末, 超声振荡使溶液澄清透明, 另称取一定量的 APS 溶解在水中, 将两溶液冷却后直接混合, 磁力搅拌 15 min 后静置反应 15 h, 反应温度保持在 ( $0\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 反应结束后对产物进行抽滤、洗涤后进行真空干燥, 至恒重后得到待测样品 (d-CSA-PANI)。

### 1.3. 样品表征

采用扫描电镜 (JEOL JSM-5900)、红外光谱仪 (Bruker Vertex 70) 和紫外分光光度计 (Analytic Jena SPECORD 50) 对不同样品进行分析表征。样品通过模具压制成长方体块材后, 采用四端法进行电导率测试 (Keithley 2400-C Source Meter)。

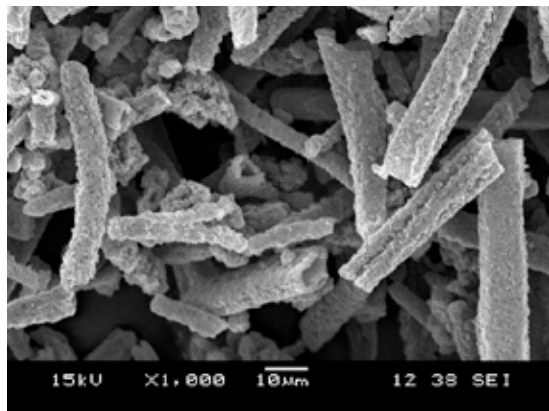
### 1.4. 电极制备与电化学性能测试

按照质量比 8 : 1 : 1 的比例取样品粉末、乙炔黑和 PVA 水溶液 (固含量为 5 %), 混合球磨 1 h。待混合均匀后从中称取 0.1 g 粉末, 放入直径为 1 cm 的圆形模具内 (预先放置铂片), 在 2.5 Mpa 的压力条件下压片, 得到以铂片为集流器的样品电极。使用电化学综合测试仪 (Zahner Zennium) 进行电极的循环伏安和交流阻抗测试 (样品电极为工作电极, Ag/AgCl 电极作参比电极, 铂电极为辅助电极)。以两片相同样品电极组装成超级电容器, 使用 1 M 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为电解液, 保持电极间距  $d = 1 \text{ cm}$ , 电极间放置纤维纸作为隔膜。使用数字源表 (Keithley 2602 System Source Meter) 进行恒电流充放电测试。

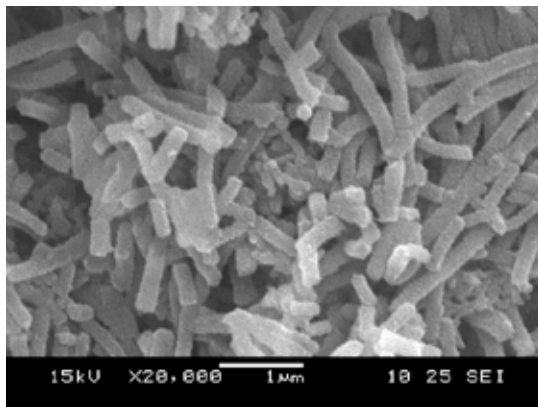
## 2. 结果与讨论

### 2.1. PANI 的表面形貌

图 1 反映了分别使用 p-TSA 和 d-CSA 为模板制备的 PANI 样品微观形貌, 这与常见的颗粒状 PANI 形貌截然不同。当使用 p-TSA 为软模板时, 制备得到的 p-TSA-PANI 样品为中空微管/棒, 外径约 4~10  $\mu\text{m}$ , 长度则分布在 70  $\mu\text{m}$  左右。当使用 d-CSA 为软模板时, 聚合反应得到的 d-CSA-PANI 样品微观形貌呈现纳米纤维状, 纤维直径在 200 nm 左右, 纤维外部不是很光滑。从分子结构上来说, p-TSA 和 d-CSA 均为大分子有机酸, 其分子含有亲水基团和亲油基。当苯胺分子溶于这些有机酸溶液时, 苯胺分子会吸附在亲油基一端, 而亲水基团则会吸引水分子会形成一定形状的胶束, 形成棒状、管状等等形状。当 APS 滴加到溶液中时, 苯胺分子就会以 p-TSA 和 d-CSA 分子形成的胶束为模板进行聚合, 从而得到有特定形貌的 PANI[14]。由于 p-TSA ( $M_r = 172.2$ ) 和 d-CSA ( $M_r = 232.3$ ) 分子量差异较大, 分子结构也不相同, 它们在水溶液中形成的胶束也会出现一定的差异, 这最终导致 p-TSA 和 d-CSA 作为软模板制备得到的 PANI 样品具有明显不同的表面形貌。



(a)



(b)

图 1 p-TSA-PANI(a)和 d-CSA-PANI(b)的扫描电镜图

Fig. 1. SEM images of (a) p-TSA-PANI and (b) d-CSA-PANI.

## 2.2. 红外光谱分析

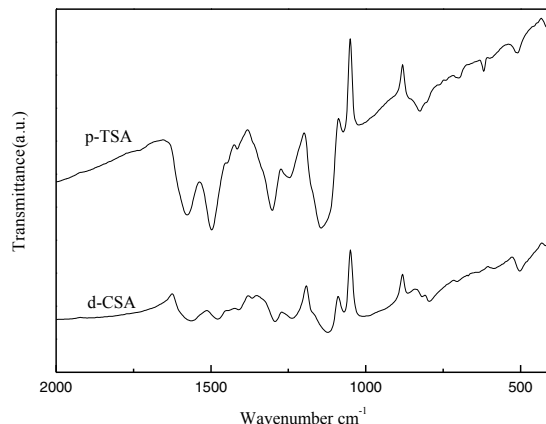


图 2 p-TSA-PANI 和 d-CSA -PANI 的 FT - IR 光谱

Fig. 2. FT - IR spectra of p-TSA-PANI and d-CSA -PANI.

图 2 中的 p-TSA-PANI 和 d-CSA-PANI 的 FT - IR 光谱曲线都呈现出典型的掺杂态 PANI 特征 [15]。这表明利用不同软模板制备得到的 PANI 样品均为掺杂态, 说明 p-TSA 和 d-CSA 不仅在 PANI 的聚合过程中作为模板, 提供了 PANI 生长的导向作用, 而且还在聚合反应中对 PANI 进行了掺杂 [16]。

## 2.3. 紫外可见光光谱分析

为了进一步研究样品的光谱性质, 分别测量了 p-TSA-PANI 和 d-CSA-PANI 的 UV-Vis 光谱, 测量结果见图 3。从图 3 中可以发现, p-TSA-PANI 和 d-CSA -PANI 的 UV-Vis 曲线在 440 nm 处出现了极化子的吸收峰 [17], 而且两种样品在 800 nm 后均出现了较长的拖尾, 表现为自由载流子的特征吸收 [18]。这些都说明 p-TSA-PANI 和 d-CSA-PANI 均处在掺杂状态, 这与 FT-IR 光谱的结果也是一致的。

## 2.4. 循环伏安曲线 (CV) 研究

分别以 p-TSA-PANI 和 d-CSA -PANI 为材料制备成电极在 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中进行循环伏安测试, 扫描速度为 10 mV/s, 循环扫描 10 个周期, 测试结果见图 4。对于不同软模板制备的 PANI 而言, 两种电极材料的 CV 曲线都具有良好的对称性, 显示了良好的电化学可逆性。p-TSA-PANI 的 CV 曲线出现了两对氧化还原峰 (0.1 V / 0.57 V 和 0.73 V / 1 V), 分别代表了 PANI 由完全还原态的隐翠绿亚胺到中间态翠绿亚胺的转变以及由中间态向完全氧化态过苯胺黑形态的转化, 在此转变过程中伴随着由离子的掺杂和脱掺杂过程引起的电荷转移现象 [19]。而 d-CSA -PANI 电极的氧化还原峰则不明显。这可能是由于 d-CSA -PANI 样品的电导率比 p-TSA-PANI 低, 造成电极的阻抗比较大, 影响了其电化学反应的响应速率, 导致 CV 曲线氧化还原峰不明显。但从图中可以发现 d-CSA-PANI 电极的 CV 曲线重复性较好, 说明电极反应具有良好的循环性能。从微观形貌上分析, p-TSA-PANI 具有微管/棒状结构, 电解液离子不仅能够在外表面上吸附, 还能进入微

管内部，这就可能导致电极具有双电层电容同时还伴随有氧化还原反应产生的法拉第准电容，而 d-CSA-PANI 的虽然为纳米纤维结构，比表面积相对较大，但是由于樟脑磺酸根离子的体积较大位阻效应明显，使得 PANI 链的掺杂脱掺杂反应不能够顺利进行，限制了它的电化学反应速度。

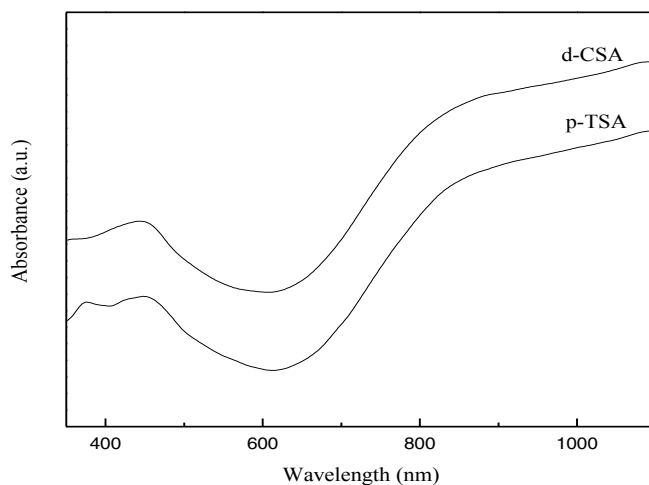


图 3 p-TSA-PANI 和 d-CSA-PANI 的紫外可见光光谱

Fig. 3. UV – Vis spectra of p-TSA-PANI and d-CSA –PANI.

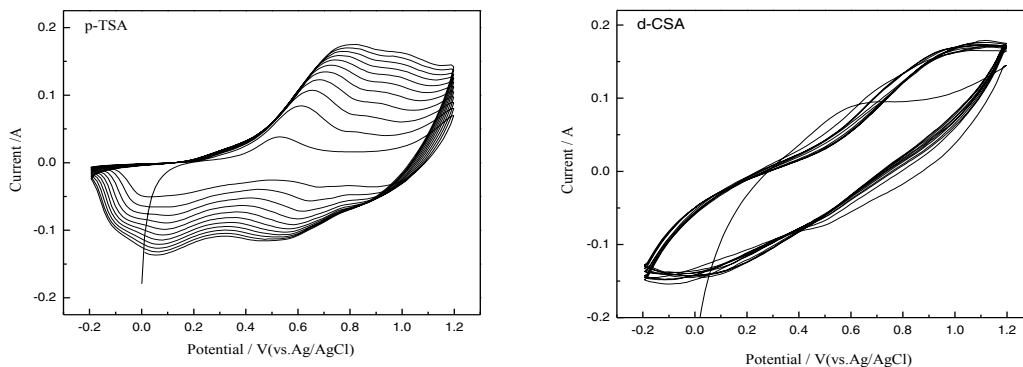


图 4 p-TSA-PANI 电极和 d-CSA-PANI 电极的循环伏安曲线

Fig. 4. Cyclic voltammograms curves of p-TSA-PANI and d-CSA –PANI electrodes.

## 2.5. 交流阻抗谱研究

分别以 p-TSA-PANI 和 d-CSA-PANI 为材料制备成电极在 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  电解液中进行交流阻抗测试 (EIS)，电压振幅为 5mV，频率范围 0.1 Hz ~ 100 kHz。从交流阻抗测试结果 (图 5) 中可以发现，在高频区域 p-TSA-PANI 和 d-CSA -PANI 两种电极材料的 EIS 曲线都没有出现半圆，而是出现了与  $Z'$  轴垂直的线段，接近理想电容器的曲线，说明具有采用软模板制备的 PANI 具有优异的电容性能。在低频区域两种电极均表现为倾斜的线段，这与离子掺杂脱掺杂 Warburg 效应有关 [20]。与通常的颗粒状 PANI 相比较，具有特殊形貌的 PANI 材料更具有多孔性和大的比表面积，这使得电荷的传输变得容易，这有利于电极反应的进行，进而提高了电极比容量。

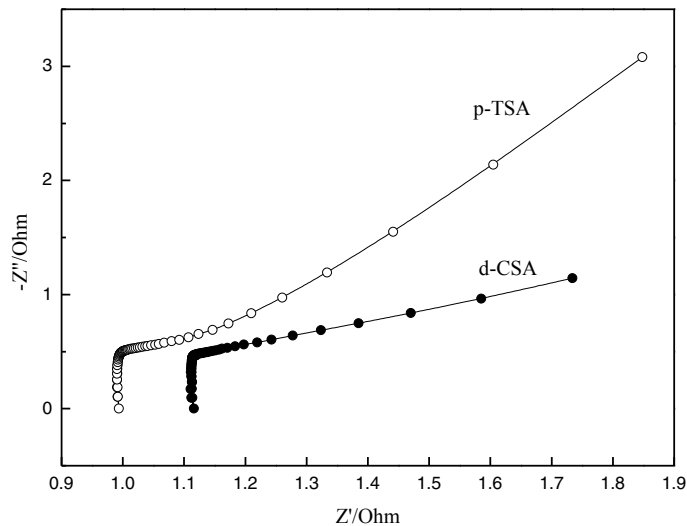


图 5 p-TSA-PANI 电极和 d-CSA -PANI 电极的交流阻抗谱

Fig. 5. AC impedance spectra of p-TSA-PANI and d-CSA -PANI electrodes.

## 2.6. 循环充放电测试

分别以 p-TSA-PANI 和 d-CSA -PANI 同类成对电极组装成超级电容器进行循环充放电测试，保持电流密度为  $3 \text{ mA/cm}^2$ ，充放电电压范围为 0 V ~ 0.8 V，循环充放 500 次。表 1 为分别采用 p-TSA-PANI 和 d-CSA -PANI 样品为电极材料的超级电容器在第 100 次循环的性能参数。从表中可以看出 p-TSA-PANI 微管/棒超级电容器储能特性明显优于 d-CSA-PANI。由于在超级电容器充放电过程中，p-TSA-PANI 不仅具有双电层电容同时还伴随有氧化还原反应产生的法拉第准电容，这两种电容效应的叠加导致了 p-TSA-PANI 材料比容量等储能特性显著增加。

## 3. 结论

分别以樟脑磺酸 (d-CSA)、对甲苯磺酸 (p-TSA) 为软模板, 通过化学氧化聚合制备 PANI。在聚合反应过程中, p-TSA 和 d-CSA 不仅作为 PANI 生长的模板, 而且其质子还对 PANI 进行了掺杂。以 d-CSA 为软模板合成的 PANI 呈现纳米纤维形态, 电极反应具有良好的可逆性, 双电层电容行为明显; 以 p-TSA 为软模板合成的 PANI 呈现微管形态, 电极的电化学行为不仅具有双电层特征还伴随着氧化还原反应产生的法拉第准电容。双电层电容和法拉第准电容的叠加, 使得 p-TSA-PANI 为电极材料制作的超级电容器具有较好的电化学储能特性, 在 100 次循环后, 库仑效率保持在 95.0 %, 放电比容量为 257.8 F/g, 放电比能量为 22.9 Wh/kg, 放电比功率为  $1.48 \times 10^4$  W/kg。

表 1 p-TSA-PANI 和 d-CSA-PANI 材料的电化学性能参数

Table 1 Electrochemical properties of p-TSA-PANI and d-CSA-PANI.

electrode material	specific capacity (F/g)	coulombic efficiency (%)	specific energy (Wh/kg)	specific power (W/kg)
p-TSA-PANI	257.8	95.0	22.9	$1.48 \times 10^4$
c-DNA-PANI	166.8	98.5	17.7	$4.8 \times 10^3$

## Acknowledgements

Accomplishment of this work has become possible due to financial support of the National Natural Science Foundation of China under Grant No. 10774076.

## References

- [1] Saliger R, Fischer U, Herta C. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *None-Crystalline Solids* 1998;**109**:105–10.
- [2] Frackowiak E, Beguin F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon* 2002;**40**:1775–87.
- [3] Yoon SH, Lee JW, Hyeon TW, et al. Electric double-layer capacitor performance of a new mesoporous carbon. *J Electrochem. Soc* 2000;**147**:2507–12.
- [4] Conway BE. Transition from ‘supercapacitor’ to ‘battery’ behavior in electrochemical energy storage. *J Electrochem. Soc* 1991; **138**:1539–48.
- [5] Sarangapani S, Forchione J, Griffith A, et al. Some recent studies with the solid-ionmer electrochemical capacitor. *J. Power Sources*. 1991;**36**:341–61.
- [6] Yan SC, Wang HT, Qu P, et al. RuO<sub>2</sub>/carbon nanotubes composites synthesized by microwave-assisted method for electrochemical supercapacitor. *Synth. Met* 2009;**159**:158–61.
- [7] Hu CC, Chu CH. Electrochemical and textural characterization of iridium-doped polyaniline films for electrochemical capacitors. *Mater. Chem. Phy* 2000;**65**:329–38.
- [8] Mastragostino M, Arbizzani C, Soavib F. Polymer-based supercapacitors. *J. Power Sources* 2001;**97-98**:812–5.
- [9] Abizzani C, Catellani M, Mastragostino M, et al. N- and P-doped Polydithieno[3,4-B:3',4'-D] thiophene: A narrow band gap polymer for redox supercapacitors. *Electrochem. Acta* 1995;**40**:1871–6.
- [10] Fusilba F, Gouerec P, Villers D, et al. Electrochemical Characterization of Polyaniline in Nonaqueous Electrolyte and Its Evaluation as Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc* 2001;**148**:A1–6.
- [11] Wang XS, Jin X, Gu DW, et al. A novel Zn-PANI dry rechargeable battery. *Rare Metals* 2006;**25**:67–70.
- [12] Liu FJ. Electrodeposition of manganese dioxide in three-dimensional poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrene sulfonic acid)–polyaniline for supercapacitor. *J. Power Sources* 2008;**182**:383–8.

- [13] Feng W, Yi WH, Zhu CC. Polymer electrochromic and electroluminescence materials application developments. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays* 1997;**12**:206–14.
- [14] Kim BJ, Oh SG, Han MG, et al. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions. *Synth. Met* 2001;**122**:297–304.
- [15] Quillard S, Louarn G, Buisson JP, et al. Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline. *Synth. Met* 1997;**84**:805–6.
- [16] Zhang LJ, Wan MX, Wei Y. Nanoscaled Polyaniline Fibers Prepared by Ferric Chloride as an Oxidant. *Macromol. Rapid Commun* 2006;**27**:366–71.
- [17] Huang JX, Virji S, Willer BH, et al. Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors. *J. Am. Chem. Soc* 2003;**125**:314–5.
- [18] Malmonge LF, Lopes GA, Langiano SC, et al. A new route to obtain PVDF/PANI conducting blends. *European Polymer Journal* 2006;**42**:3108–13.
- [19] Mi HY, Zhang XG, Ye XG, et al. Preparation and enhanced capacitance of core-shell polypyrrole/polyaniline composite electrode for supercapacitors. *J. Power Sources* 2008;**176**:403–9.
- [20] Gamby J, Taberna PL, Simon P, et al. Studies and characterizations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *J. Power Sources* 2001;**101**:109–16.